

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 64-065773

(43)Date of publication of application : 13.03.1989

(51)Int.Cl.

H01M 2/16

(21)Application number : 62-221456

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 04.09.1987

(72)Inventor : SENOO RIICHI

YAMANAKA TORU

YOSHIMURA TADATOSHI

(54) MANUFACTURE OF SEPARATOR FOR ALKALINE BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To make the film resistance of a separator for an alkaline battery uniform to obtain the battery having expected voltage by graft-polymerizing methacrylic acid to a ethylene-methacrylic acid copolymer film whose thickness variation is $\pm 8\%$ or less.

CONSTITUTION: By specifying the content of methacrylic acid in an ethylenemethacrylic acid copolymer to 3~12wt.%, a uniform base film whose thickness variation is $\pm 8\%$ or less is easily obtained. The separator film obtained is immersed in an about 40% KOH aqueous solution kept at 20~70°C for neutralization, and washed, then dried. The separator is adequately swelled and its dimension is stabilized after a battery is assembled. Since metacrylic acid is uniformly graft-polymerized from the surface of the film to its inside, the film resistance of the separator is remarkably made uniform, and as a result an alkaline battery having expected voltage is obtained.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

⑤ Int. Cl.⁴

H 01 M 2/16

識別記号

庁内整理番号

G-6435-5H

④ 公開 昭和64年(1989)3月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 アルカリ電池用セバレータの製造方法

⑰ 特 願 昭62-221456

⑱ 出 願 昭62(1987)9月4日

⑲ 発 明 者 妹 尾 利 一 千葉県市原市有秋台東1丁目1番地

⑲ 発 明 者 山 中 徹 千葉県市原市有秋台西2丁目5番地

⑲ 発 明 者 吉 村 忠 敏 東京都世田谷区玉川2丁目28番6号

⑲ 出 願 人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑲ 代 理 人 弁理士 鈴木 俊一郎

明 細 書

1. 発明の名称

アルカリ電池用セバレータの製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) 厚み変動が平均膜厚値に対し±8%以内にあるエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜を基材とし、このエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に(メタ)アクリル酸をグラフト重合することを特徴とするアルカリ電池用セバレータの製造方法。

(2) 厚み変動が平均膜厚値に対し±8%以内にある基材としてのエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜の(メタ)アクリル酸含量が3~12重量%であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用セバレータの製造方法。

(3) 基材としてのエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に(メタ)アクリル酸をグラフト重合後、アルカリ溶液中で中和処理することを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のアルカリ電池用

セバレータの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、アルカリ電池用セバレータの製造方法に関し、さらに詳しくは均一な抵抗値を有するアルカリ電池用セバレータの製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

一般に、アルカリ電池用セバレータとしては、電気抵抗値が小さく、均一であることが求められている。

そこで従来、特公昭58-463号公報あるいは特開昭55-105963号公報などに記載されているように、アルカリ電池のセバレータとして、アクリル酸等の親水性モノマーをグラフト重合したポリオレフィン膜が知られている。

ところが特公昭58-463号公報あるいは特開昭55-105963号公報に開示されているような、ポリオレフィン膜にアクリル酸などの親水性モノマーをグラフト重合させるセバレータの製造方法では、グラフト率を高めるためグラフト

重合に、非常に長い時間を必要とするという製造上の問題点があった。

一方、特開昭52-96328号公報あるいは特開昭55-121267号公報などには基材としてエチレン-メタアクリル酸共重合体フィルムを用い、これにアクリル酸等をグラフト重合するアルカリ電池用セバレータの製造方法が開示されている。このアルカリ電池用セバレータの製造方法では、一旦フィルム状に成形したエチレン-メタアクリル酸共重合体に、放射線を照射して活性化させ、別のメタアクリル酸をグラフト重合している。このようにすると、グラフト重合を行なうモノマーの低減化が図られ、グラフト重合時間は短くなる。

しかしながら、特開昭52-96328号公報あるいは特開昭55-121267号公報に開示されているようにしてアルカリ電池用セバレータを製造しようとする、アルカリ電池用セバレータとしての膜抵抗値はばらついて不均一となり、このアルカリ電池用セバレータをアルカリ電池に

装着すると、得られるアルカリ電池の出力電圧が変動するという問題点があった。

本発明者らは、上記のような問題点が生じる理由について鋭意研究したところ、膜抵抗値が不均一になるのは、上記した特開昭52-96328号公報あるいは特開昭55-121267号公報にあるような従来のアルカリ電池用セバレータの製造方法では、厚み変動が平均膜厚値に対して±8%を超えた基材フィルムを用いてグラフト重合しているためであるということを見出した。そして本発明者らはさらに鋭意研究したところ、厚み変動が平均膜厚値に対して±8%以内にある均一な厚みを有するエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜を基材フィルムとして用い、このエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に(メタ)アクリル酸をグラフト重合すると、基材フィルムにグラフト重合される(メタ)アクリル酸の濃度は、フィルム基材の全域で平均化して膜内部のグラフト状態が均一となり、均一な膜抵抗値を有する電池用セバレータが得られることを見出し、本

発明を完成させた。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであって、均一な膜抵抗値を有するようなアルカリ電池用セバレータの製造方法を提供することを目的とする。

発明の概要

本発明に係る電池用セバレータの製造方法は、厚み変動が平均膜厚値に対し±8%以内にあるエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜を基材とし、このエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に(メタ)アクリル酸をグラフト重合することを特徴とする。

本発明に係る電池用セバレータの製造方法では、グラフト重合する基材フィルムの膜厚変動が±8%以内であるから、グラフト重合するアクリル酸の濃度は、基材フィルムの全域で平均化し、膜内部でのグラフト率が充分均一化する。

発明の具体的説明

以下本発明に係るアルカリ電池用セバレータの

製造方法について具体的に説明する。

本発明では、グラフト重合の基材フィルムとして、厚み変動が平均膜厚値に対して±8%以内にあるエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜を用いる。もし膜厚変動値が±8%を超える膜厚の不均一な基材フィルムを用い、この膜厚不均一な基材フィルムに(メタ)アクリル酸をグラフト重合すると、グラフト率にむらが生じ、均一な膜抵抗値を有するアルカリ電池用セバレータを得ることはできなくなるため好ましくない。

なお本発明で用いる基材フィルムとしてのエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜は、10～100μm好ましくは20～40μm程度の膜厚を有していることが好ましい。

基材フィルムとしてのエチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に(メタ)アクリル酸をグラフト重合するには、エチレン-(メタ)アクリル酸共重合体膜に1～30Mradの電子線を照射した後、充分に脱気された10～50重量%アクリル酸水溶液中に、電子線照射したエチレン-(メタ)

アクリル酸共重合体フィルムを40℃で5～60分間浸漬すればよい。

基材フィルムとしてのエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜の膜厚変動値を±8%以内とするには、(メタ) アクリル酸含量が3～12重量%であるエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜を用いることが好ましい。(メタ) アクリル酸含量が3～12重量%であるエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体は、メルトインデックスが小さいため均一な膜厚を有する基材フィルムに容易に加工することができる。

次いでこのようにして得られたアルカリ電池用セバレータは、室温から70℃までの温度に保たれた40%前後の濃度のKOH水溶液中に、10～60分間浸漬して中和し、水洗、乾燥することが好ましい。このようにすると、得られるアルカリ電池用セバレータは、適度に膨潤し、電池内に装着した後の寸法安定性を向上させることができる。

このように膜厚変動が平均膜厚値に対して±8

をグラフト重合してアルカリ電池用セバレータを得ているため、得られるアルカリ電池用セバレータでは、グラフト率が基材フィルム全域で均一となる。したがって、アルカリ電池用セバレータの膜抵抗値は均一化し、結果として、アルカリ電池の電圧を所望の値にすることができるようになるという効果がある。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例 1

電子線照射装置を用いて、メタアクリル酸含量8.5重量%、膜厚 $30 \pm 2 \mu m$ のエチレン-メタアクリル酸共重合体膜に、10Mradの電子線を窒素雰囲気下で、冷却しながら照射した。ついで該照射膜を、予め十分に脱気され、モール塩が0.25重量%添加され、温度40℃とされた45重量%アクリル酸水溶液中に、10分間浸漬して、エチレン-メタアクリル酸共重合体膜にアクリル酸をグラフト重合した。得られたアルカリ電池用セバレータのグラフト率は57%であった。

%以内にあるエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜を基材フィルムとして用い、このエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜に(メタ) アクリル酸をグラフト重合してアルカリ電池用セバレータを製造すると、得られるアルカリ電池用セバレータは、膜厚のばらつきが一般には、±2 μm 以下と均一となる。しかも膜表面と膜内部とにおいてほぼ均一に(メタ) アクリル酸がグラフト重合するから、膜抵抗値のばらつきは±約10 $m\Omega \cdot in^2$ 程度と著しく均一になる。

さらに、本発明の製造方法で得られた電池用セバレータを、セロハンと積層すると、陽極活イオンの陰極側への流入阻止能力が向上して、好ましい。

発明の効果

本発明に係るアルカリ電池用セバレータの製造方法では、厚み変動が平均膜厚値に対して±8%以内にあるエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜を基材フィルムに用い、このエチレン- (メタ) アクリル酸共重合体膜に(メタ) アクリル酸

このアルカリ電池用セバレータを、アルカリ電池内の水酸化アルカリ電解液と同濃度の、室温の40%KOH水溶液にさらに、60分間浸漬して中和し、水洗、乾燥した。

このようにして得られた乾燥後のアルカリ電池用セバレータの膜厚を、任意の10点で測定した結果を表1に示す。表1から膜厚は約 $29 \pm 2 \mu m$ と均一であることがわかる。

また膜抵抗値について、任意の10点を選び、40%KOH水溶液中で測定した結果を表2に示す。表2から各点の膜抵抗値は約 $77 \pm 8 m\Omega \cdot in^2$ で、ばらつきは極めて小さく、アルカリ電池用セバレータ全域で膜抵抗値が極めて均一であることがわかる。

またアルカリ電池用セバレータの膜断面におけるカルボン酸濃度分布を、このカルボン酸をカリウム塩とし、このカリウムイオン強度をX線マイクロ分析装置で分析した。アルカリ電池用セバレータの表面を0とし、裏面を1として横軸にとり、一方カリウムイオン強度を縦軸にして、両面と膜

厚方向の中間断面層6点 計8点でカリウムイオンの強度を測定した結果を、折れ線グラフで第1図に示す。

グラフはほぼ水平で、このことからカルボン酸はアルカリ電池用セバレータの膜内で極めて均一に存在していることがわかる。

実施例2

メタアクリル酸含量12重量%、膜厚 $30 \pm 2 \mu m$ のメタアクリル酸共重合体膜を基材フィルムとして用いて、実施例1と同様の方法でグラフト重合を行なった。得られたアルカリ電池用セバレータのグラフト率は56%であった。その後このアルカリ電池用セバレータを実施例1と同様に中和し、水洗、乾燥した。

ここで得られた乾燥後のアルカリ電池用セバレータの膜厚を、任意の10点をもって測定した結果を表1に示す。表1から膜厚は約 $29 \pm 2 \mu m$ と均一であることがわかる。また膜抵抗値を、任意の10点で、40% KOH水溶液中で測定した結果を表2に示す。表2から各点の膜抵抗値は

約 $75 \pm 10 m\Omega \cdot in^2$ であり、膜抵抗値のばらつきは極めて小さく、膜抵抗値が均一であることがわかる。

比較例1

メタアクリル酸含量15重量%、膜厚 $30 \pm 5 \mu m$ のエチレン-メタアクリル酸共重合体膜を基材フィルムとして用いて、このエチレン-メタアクリル酸共重合体膜に実施例1と同様の方法で、アクリル酸のグラフト重合を行なった。得られたアルカリ電池用セバレータのグラフト率は55%であった。その後、このアルカリ電池用セバレータを実施例1と同様の方法で中和し、水洗、乾燥した。

得られたアルカリ電池用セバレータの膜厚を、任意の10点を選んで測定した結果を表1に示す。膜厚は約 $32 \pm 5 \mu m$ で、実施例1、2と比較してばらつきは大きい。また40% KOH水溶液中でのセバレータの膜抵抗値を、任意の10点を選んで測定した結果を表2に示す。膜抵抗値は $87 \pm 31 m\Omega \cdot in^2$ と著しく不均一である。

得られたアルカリ電池用セバレータを実施例1と同様の方法により、カルボン酸濃度分布を、カリウムイオン強度を介して測定した。

測定して得られた結果を、第2図に示す。

この第2図から、カルボン酸は極めて不均一に分布していることがわかる。

表 1 膜厚測定結果

測定点	ばらつき		
	+8.0%	-5.9%	
実施例1	28	29	27
実施例2	31	31	35
比較例1	29	28	33
	30	30	29
	28	27	37
	29	27	32
	29	29	33
	28	29	29
	28	30	28
	27	28	36

注) 表中の数字の単位は μm

表 2 膜抵抗値測定結果

測定点	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	ばらつき
実施例 1	69	76	82	80	78	81	77	78	70	76	上 6.9% 下 -10.1%
実施例 2	75	71	82	76	75	78	68	77	70	80	上 9.0% 下 -9.6%
比較例	83	60	56	93	67	74	104	96	115	118	上 36.3% 下 -35.3%

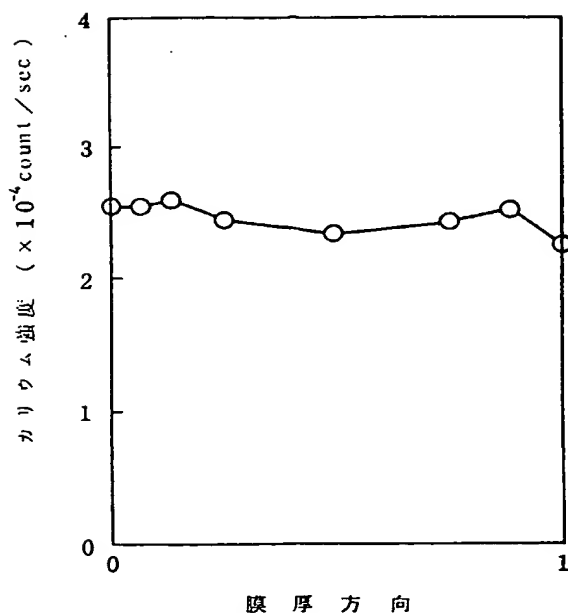
注) 表中の数字の単位は $m\Omega \cdot \text{in}^2$

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1で得られたアルカリ電池用セバレータの膜断面におけるカルボン酸濃度分布を示し、また第2図は比較例で得られたアルカリ電池用セバレータの膜断面におけるカルボン酸濃度分布を示す。なお第1図および第2図においては、アルカリ電池用セバレータの表面を0とし、裏面を1として横軸にとり、一方カリウムイオン強度を縦軸にとっている。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎

第 1 図



第 2 図

